

# Modelado de penetración de solventes en polímeros vítreos.

Sergio Dasso,<sup>1</sup> Graciela Gnani<sup>1</sup> y Jonathan D. Evans<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Física del Plasma (INFIP), CONICET-FCEyN (UBA),  
Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Oxford Centre for Industrial and Applied Mathematics, Universidad de Oxford, Gran Bretaña.  
*e-mail: dasso@infip.lfp.uba.ar*

Durante el proceso de transporte de un solvente a través de un polímero vítreo, si la concentración del solvente supera un cierto valor crítico aparece en el polímero una superficie de discontinuidad que separa dos zonas bien diferenciadas: una región creciente (gel) con concentración de solvente relativamente alta, y otra región (vítreo) en la cual la concentración del solvente es muy baja. La discontinuidad se mueve a través del polímero y, a tiempos chicos, se desplaza con velocidad aproximadamente constante. Se estudia un modelo en una variable espacial y el tiempo, para la evolución de la concentración del solvente en el gel y la posición de la interfase, considerando nula la concentración de solvente en la región vítreo. Se presentan resultados obtenidos para diversos valores de los parámetros. Se ha desarrollado un algoritmo numérico y soluciones analíticas para tiempos cortos, las que presentan buena concordancia con las soluciones numéricas correspondientes.

In the transport of a solvent through a glassy polymer, when the solvent concentration is above a critical value, two regions appear: a growing one (gel) with high concentration of solvent, and a glassy one with very little solvent. The interface between these regions moves through the polymer, with constant velocity in the initial stage. A model in one space variable and time is analysed, for the solvent concentration and the position of the interface. Results for several values of the parameters are presented. A numerical algorithm has been developed, and analytical approximations for the initial stage. These estimates are in good agreement with the corresponding numerical solutions.

## I. INTRODUCCIÓN

Las características del movimiento del frente de penetración de un solvente a través de un polímero pueden variar notablemente con el tipo de polímero, el tipo de solvente y las condiciones ambientales.

En este trabajo se estudian sistemas en los cuales aparecen en el polímero dos zonas bien diferenciadas: una de concentración de solvente relativamente alta (gel) y otra región (vítreo) de concentración muy baja.<sup>[1]</sup>

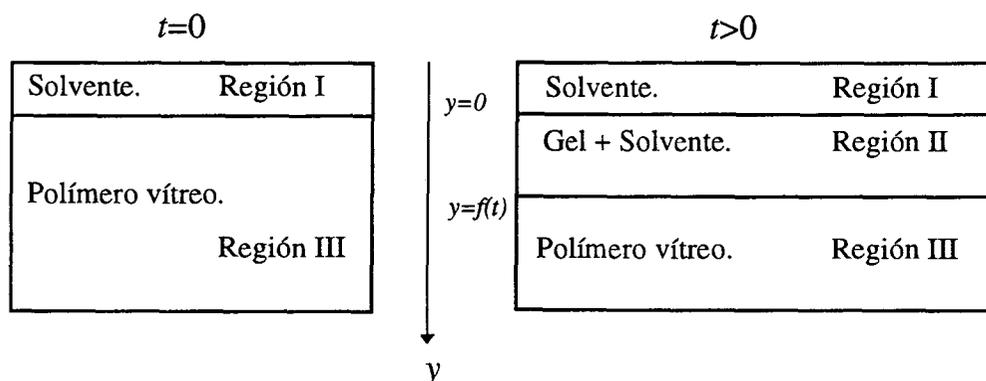


Figura 1. Esquema del proceso de penetración. A la izquierda se observa la configuración en el momento de iniciarse el proceso. A la derecha, se ha generado una región que inicialmente no existía.

Se presupone que la evolución del proceso está gobernada por la cinética local en la interfase. El análisis de este fenómeno tiene interés por sus aplicaciones, entre otras, en la industria farmacológica.<sup>[1-2]</sup>

Al iniciarse el proceso aparece una superficie de discontinuidad que separa una región con respuesta mecánica elástica (gel), la que posee un gran contenido de solvente y cuyo tamaño es creciente con el tiempo, de una

región vítreo donde la concentración de solvente es despreciable. En la primer etapa de la penetración, esta discontinuidad viaja con velocidad aproximadamente constante.

En la Fig. 1 se observa un esquema que representa este fenómeno. El modelo considera tres regiones: una región I que contiene el solvente, una región II en la cual el solvente difunde a través de la fase elástica del polímero,

y una región III que contiene la fase vítrea. Con la función de frontera  $f(t)$  se ha representado el contorno libre que separa ambas fases.

En el modelo, la concentración de solvente,  $c_0$ , en la interfase I-II es constante, y la velocidad de la frontera está determinada por el exceso de concentración por arriba de un valor umbral  $c^*$ , siguiendo una ley de potencias con un exponente  $n$  a determinar experimentalmente.<sup>[3-4]</sup> Información sobre datos experimentales para este tipo de sistemas puede hallarse en la Referencia 4. Bajo las hipótesis anteriores, valen las relaciones

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \text{ para } 0 \leq y \leq f(t), \quad (1)$$

$$c = c_0, \quad \text{para } y=0, \quad (2)$$

$$k_1(c-c^*)^n = \frac{df}{dt}, \text{ para } y=f(t), \quad (3)$$

$$f(0) = 0, \quad (4)$$

donde  $k_1$ ,  $D$ ,  $c_0$ ,  $c^*$  son constantes cuyo significado es inmediato

El flujo de masa a través de la frontera móvil está determinado también por la cinética de la reacción, y por lo tanto vale la relación

$$-D \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{df}{dt} c = k_2(c-c^*)^n,$$

siendo  $k_2$  una constante fenomenológica. Teniendo en cuenta (3) es

$$(c+K) \frac{df}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial y}, \text{ para } y=f(t), \quad (5)$$

donde  $K = k_1/k_2$ .

El sistema a resolver, (1-5), resulta ser un problema de difusión con contornos móviles y condiciones de contorno no lineales, donde la posición de la frontera es desconocida. Las variables a determinar son la concentración de solvente y la velocidad de avance del frente.

Adimensionalizamos (1-5) empleando la velocidad inicial de la frontera,  $k_1(c_0-c^*)^n$ , el tiempo característico de difusión  $D/[k_1^2(c_0-c^*)^{2n}]$  y un parámetro de control  $\varepsilon=(c_0-c^*)/(c^*+K)$ . De este modo obtenemos

$$\varepsilon C_T = C_{YT}, \text{ para } 0 \leq Y \leq F(T), \quad (6)$$

$$C = 1, \text{ para } Y = 0, \quad (7)$$

$$C^n = \frac{dF}{dT}, \text{ para } Y = F(T), \quad (8)$$

$$\frac{dF}{dT}(\varepsilon C+1) = -C_T, \text{ para } Y = F(T), \quad (9)$$

$$F(0) = 0, \quad (10)$$

donde se han definido,

$$\alpha \equiv \frac{D(c_0-c^*)^{1-2n}}{(c^*+K)k_1^2}, \quad \beta \equiv \frac{D(c_0-c^*)^{1-n}}{(c^*+K)k_1},$$

$$C \equiv \frac{c-c^*}{c_0-c^*},$$

$$F \equiv f / \beta, \quad Y \equiv y / \beta,$$

$$T \equiv t / \alpha.$$

## II. SOLUCIÓN PARA TIEMPOS CORTOS.

Para tiempos cortos ( $T \ll 1$ ) la velocidad del frente se puede aproximar como  $F'(T) = 1 + \gamma T$  y el gradiente de concentración en  $Y=F(T)$  estará dado por  $C_T \approx (C-1)/T$ . Con estas estimaciones, de (9) obtenemos

$$T(\varepsilon \sqrt{F'+1}) = 1 - \sqrt{F'}$$

y por lo tanto, la velocidad y posición del frente estarán dadas por

$$F' = 1 - (1 + \varepsilon) n T,$$

$$F = T - \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) n T^2.$$

Dentro de los límites de validez de esta aproximación, la velocidad de la frontera es aproximadamente constante para  $T \ll 2/(1 + \varepsilon)n$ , es decir para tiempos  $t$  tales que

$$t \ll \frac{2\varepsilon D}{(1 + \varepsilon)^n (f'(0))^2}.$$

## III. RESULTADOS NUMÉRICOS.

La Figura 2 muestra resultados numéricos (con  $\varepsilon=0.09$ ,  $n=2$ ), y soluciones analíticas para tiempos pequeños que permiten comprobar que el ajuste es satisfactorio. La posterior evolución temporal de  $f(t)$  y su dependencia del parámetro  $\varepsilon$  se presentan en la Figura 3. A tiempos grandes la velocidad de la frontera tiene un comportamiento asintótico de tipo  $1/t^{1/2}$ .

Se observa que  $F(T)$  depende débilmente del parámetro  $\varepsilon$ , cuando  $\varepsilon \leq 5$ . Esto permite establecer, en ese rango de valores de  $\varepsilon$ , la existencia de una relación funcional para  $f(t)$  del tipo

$$f(t) = \frac{D}{f(0)} \varepsilon \phi\left(\frac{t [f(0)]^2}{\varepsilon D}\right). \quad (11)$$

La figura 4 muestra el perfil espacial de la concentración de solvente dentro de la región II a diferentes tiempos, para  $\varepsilon=0.09$  y  $n=2$ . Notamos que la relación (11) que se desprende de la figura 3, juntamente con la ecuación (8), permiten afirmar que la figura 4 es representativa de todos los casos con  $\varepsilon \leq 5$  y  $n=2$ .

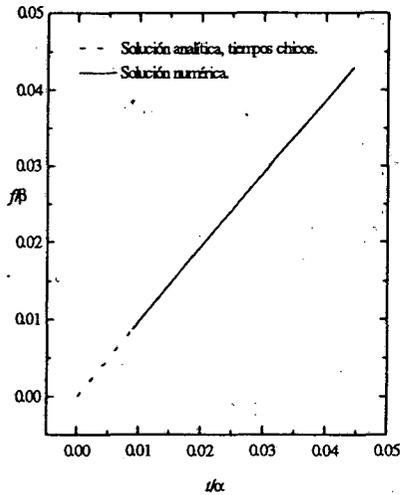


Figura 2. Empalme entre solución analítica a tiempos chicos y solución numérica ( $\epsilon=0.09$ ,  $n=2$ ).

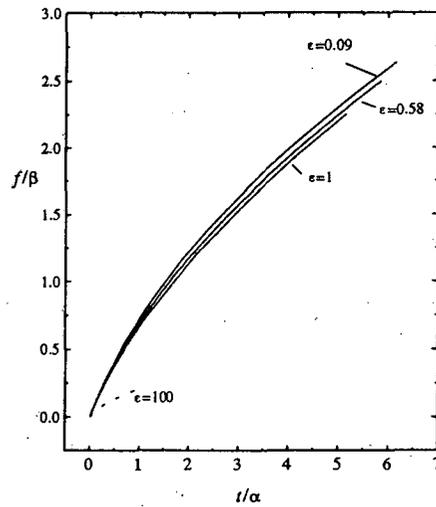


Figura 3. Posición de la frontera en función del tiempo ( $n=2$ ).

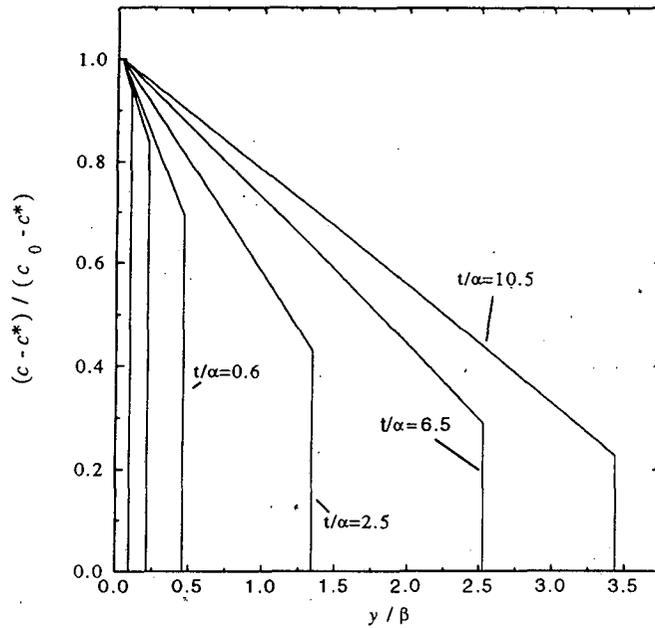


Figura 4. Evolución espacial de la concentración para distintos tiempos ( $\epsilon=0.09$ ,  $n=2$ ).

## CONCLUSIONES

Se ha analizado un modelo para la difusión de un solvente en un polímero en el cual la velocidad de la frontera obedece a una ley de potencias en la variable concentración relativa. Del análisis se ha obtenido numéricamente una ley de escala para el movimiento del frente y los valores de la concentración de solvente en el polímero en el caso en que el parámetro de referencia  $\epsilon \leq 5$ .

En ciertos procesos de la industria farmacéutica interesa mantener velocidades constantes en el frente durante un período de tiempo lo más extenso posible. Presentamos resultados analíticos que dan una estimación de dicho tiempo, en término de parámetros característicos del sistema. Relaciones de este tipo permiten controlar mejor esta primera etapa del proceso.

Finalmente, se ha comprobado numéricamente que la velocidad de la frontera tiene un comportamiento asintótico de tipo  $1/t^{1/2}$  análogo al del caso clásico de

difusión (que no contempla la cinética en el frente que se desplaza).

#### RECONOCIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro del marco del proyecto EX-088 de la Universidad de Buenos Aires y del contrato N° CTI\*CT91-0944 de la Unión Europea. Agradecemos también el apoyo del Instituto de Física del Plasma, CONICET-FCEyN, UBA.

#### REFERENCIAS

- [1] Cohen, D.S. and C. Goodhart, J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **25**, 611-617 (1987).
- [2] Cohen, D.S. and T. Erneux, SIAM J. Appl. Math., **48** N° 6 (1988).
- [3] Fasano, A. and R. Ricci, in *Free Boundary problems: application and theory. Volumen III*. Bossavit, A., A. Damlamian, and M. Frenard Eds., Pitman Research Notes 120, Londres (1985).
- [4] Astarita, G. and S. Joshi, J. of Membrane Science, **4**, 165-182 (1978).
- [5] Durning, C.J., J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition, **23**, 1831-1855 (1985).